

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-129063

(P2002-129063A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	データカード(参考)
C 09 C 1/36		C 09 C 1/36	2 H 0 0 5
A 61 K 7/00		A 61 K 7/00	B 4 C 0 8 3
	7/02		N 4 G 0 0 2
C 01 G 23/04		C 01 G 23/04	B 4 G 0 4 7
	49/00		A 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-332589(P2000-332589)	(71)出願人	000109255 チタン工業株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の25
(22)出願日	平成12年10月31日 (2000.10.31)	(72)発明者	上西 利明 山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ ン工業株式会社内
		(72)発明者	山崎 貴規 山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ ン工業株式会社内
		(74)代理人	100089705 弁理士 松本 一夫 (外4名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低磁性黒色顔料粉末及びその製造方法並びにその用途

(57)【要約】

【課題】 マグнетイトと同等の黒色度を示し、粒子の焼結あるいは合一化のない低磁性黒色顔料粉末を提供する。

【解決手段】 本発明に関わる低磁性黒色顔料粉末は、ルチル型TiO<sub>2</sub>相を基体とし、該基体がFe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>相で被覆された粒子構造を特徴とし、X線回折においてルチル型TiO<sub>2</sub>をメインピークとして、Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>のピークを含む混合相結晶である。これを使用してトナー組成物、塗料組成物、樹脂組成物、化粧料等を製造する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルチル型 $TiO_2$ 相を基体とし、該基体が $Fe_2TiO_4$ 相で被覆された粒子構造を特徴とする低磁性黒色顔料粉末。

【請求項2】 X線回折においてルチル型 $TiO_2$ をメインピークとして、 $Fe_2TiO_4$ のピークを含む混合相結晶であることを特徴とする請求項1記載の低磁性黒色顔料粉末。

【請求項3】 粒径が0.1～0.4μm、磁化値が0.5～10.0emu/gであることを特徴とする請求項1又は2に記載の低磁性黒色顔料粉末。

【請求項4】 上記 $Fe_2TiO_4$ 相の上に、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫からなる群より選ばれる一種又は二種以上の含水又は無水の無機酸化物を被覆したことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の低磁性黒色顔料粉末。

【請求項5】 上記 $Fe_2TiO_4$ 相の上に、シリコンオイル及び/又はカップリング剤で疎水化処理が行われていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の低磁性黒色顔料粉末。

【請求項6】 基体である含水又は無水の酸化チタンに、鉄塩を $Fe_2O_3$ として酸化チタンに対し30～120重量部で被覆し、700～1100℃の酸化性雰囲気中で焼成して基体の表面に $Fe_2TiO_5$ 相を形成した後、更に、還元して $Fe_2TiO_4$ 相を形成することを特徴とする低磁性黒色顔料粉末の製造方法。

【請求項7】 基体に200m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有する含水の酸化チタンを用いたことを特徴とする請求項6に記載の低磁性黒色顔料粉末の製造方法。

【請求項8】 還元剤として水素ガスと炭酸ガスの混合ガスを用い、400～550℃の温度で還元することを特徴とする請求項6又は7に記載の低磁性黒色顔料粉末の製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至5のいずれかに記載の低磁性黒色顔料粉末を使用したことを特徴とするトナー組成物。

【請求項10】 請求項1乃至5のいずれかに記載の低磁性黒色顔料粉末を使用したことを特徴とする塗料。

【請求項11】 請求項1乃至5のいずれかに記載の低磁性黒色顔料粉末を使用したことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項12】 請求項1乃至5のいずれかに記載の低磁性黒色顔料粉末を使用したことを特徴とする化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境並びに人体に対し安全、無害であり、且つ、磁気凝集のない低磁性の黒色顔料粉末に関し、さらに詳しくは、電子写真用現像剤であるトナーの着色剤として、或いは塗料をはじめとする樹脂や化粧料等の着色剤として、分散性が良好で、

2

黒色度の高い黒色顔料粉末を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真における、現像方式にはバインダー樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いて現像する一成分系現像方式と、トナーとキヤリアとを混合し、キヤリアによりトナーを搬送して現像する二成分系現像方式とに大別できる。

【0003】いずれの場合も複写するに際しては、感光体に形成された静電潜像をこれらのトナーで現像し、感光体上の像形成したトナー粉末を紙、シート等の転写材に転写し、熱、圧力等を利用して定着し、永久画像を得るものである。これらのトナーにおいては画像形成材として黒色着色剤であるカーボンブラックやマグネタイトが多量に用いられている。このうち、カーボンブラックは二成分系現像方式や非磁性一成分現像方式において使用され、マグネタイトは磁気によりトナーを搬送する磁性一成分現像方式に使用されている。

【0004】最近のコンピューターの進歩に伴う、画像形成材料としてのトナーの需要増加に伴い、これらの着色剤の使用量はさらに増加する方向にある。

【0005】近年、環境汚染や健康被害の問題が大きく取りざたされるようになり、トナーにおいても使用原材料の安全性に関する要求が高まっている。

【0006】トナーの黒色着色剤として多量に使用されているカーボンブラックには極微量の芳香族炭化水素が含有されており、この中には、3,4ベンツピレンのような発ガン性を指摘されている物質が含有されていることより、カーボンブラックを用いたトナーについて安全性を問題視する風潮が高まっている。

【0007】一方、マグネタイトは安全、無害な酸化鉄を主成分とする黒色顔料であるが、高い磁性を有するため、粒子同士が再凝聚して、均一な分散体が得難いという問題がある。又、マグネタイトは導電性能を有するため、絶縁性乃至は高抵抗を必要とする上記二成分現像方式や非磁性一成分現像方式のトナーの着色剤としては使用できないものである。

【0008】カーボンブラックに代わる非磁性の黒色顔料としては特開平3-2276に $Fe_2TiO_5$ と $Fe_2O_3-FeTiO_3$ 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末が、そして、特開平8-143316及び特開2000-10344にはMnを含有するヘマタイト構造を有する黒色粒子粉末が記載されている。

【0009】特開平3-2276記載の黒色顔料はマグネタイトに酸化チタンを被覆するか又はマグネタイトと酸化チタンを混合して非酸化性雰囲気で焼成して得られる $Fe_2TiO_5$ と $Fe_2O_3-FeTiO_3$ 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末に関するものであり、安全、無害な酸化鉄と酸化チタンを

主成分とするものであるので、安全性については問題に

なるものではないが、凝集性の強いマグネタイトを主原料にし、酸化チタンを被覆したマグネタイトを700℃以上の中温度で焼成を行っているものであるため、ヘマタイトが生成し、色調が赤みになり、黒色度が不足したものであり、さらには粒子間同士の焼結あるいは合一化が生じた粒子しか得られず、均一に単分散させるという点で問題があるものであった。また、特開平8-143316及び特開2000-10344に記載の黒色顔料には環境汚染物質であるMnを多量に含有するものであるので、安全、無害な顔料とは言い難いものである。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、二成分現像方式や非磁性一成分現像方式のトナーの着色剤として多量に使用されているカーボンブラックに代わる環境並びに人体に対し安全、無害で、且つ、分散性の良好な黒色顔料はこれまでになく、その開発が特望されているところである。又、トナーに限らず、塗料をはじめとする樹脂や化粧料等用の着色剤としても使用できるものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】このような状況から、本発明者らは環境並びに人体に対し安全、無害である酸化チタン並びに酸化鉄を主成分とした複合酸化物であって、粒子間同士の焼結あるいは合一化のない分散性の良好な黒色顔料を開発すべく、鋭意検討を重ねた。酸化チタンと酸化鉄を主成分とした黒色を呈する酸化物の代表としては、 $\text{FeTiO}_3$ (イルメナイト)及び $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (Iron Titanium Spinel)がある。

【0012】本発明者らは、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ に注目し検討を行った結果、酸化チタンを基体とし、その表面に $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ (シードブルッカイト)を形成させ、それを還元すれば、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ で被覆された酸化チタンが得られることを見いだし本発明を完成させた。この生成物をX線回折で測定した結果、 $\text{TiO}_2$ (ルチル型酸化チタン)をメインピークとし、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ を含む各種チタンと鉄の複合酸化物のピークを有することが確かめられた。

【0013】即ち、本発明の低磁性黒色顔料粉末は、ルチル型 $\text{TiO}_2$ 相を基体とし、該基体が $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 相で被覆された粒子構造を特徴とする。また、この顔料粉末は、X線回折法においてルチル型 $\text{TiO}_2$ をメインピークとして、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ のピークを含む混合相結晶として特定可能である。

【0014】本願にいう「混合相結晶」は、一般に2以上の単結晶が存在する多結晶を意味するが、本発明に関わる黒色顔料粉末においては、酸化チタンを基体としたその表層部へX線回折で特定可能な程度に均一な $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 相を主成分とした複合酸化物相が形成された状態をいう。少なくともこの点で、固溶体との混合組成や

ヘマタイトを生成した従来の粒子と区別される。

【0015】そして、この黒色顔料粉末はマグネタイトと同等の黒色度を示し、粒子の焼結あるいは合一化のない粒子で、粒径が0.1~0.4μmで、磁化値が0.5~10.0emu/gとほとんど磁性を有さず、低磁性粉末であり、カーボンブラックの代用品として極めて良好なものであった。

【0016】さらに、本発明の黒色顔料粉末は、そのままでトナー用着色剤として使用可能であるが、必要に応じ、耐熱性並びに樹脂とのなじみの向上やトナーにおける帶電性や環境安定性改良のため、上記 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 相の上に、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫からなる群より選ばれる一種又は二種以上の含水又は無水の無機酸化物を被覆したり、また、シリコンオイル及び/又はカップリング剤で疎水化処理を行うことが好ましく、また、それら各種の表面改質処理を任意に組み合わせてもよい。

【0017】本発明の黒色顔料粉末を構成する黒色複合酸化物は、次のようにして得ることができる。即ち、本発明の製造方法は、含水又は無水の酸化チタンを基体とし、鐵塩を添加して $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として30~120重量部で被覆した後、更に、700~1100℃の酸化性雰囲気中で焼成して酸化チタン表面に均一な $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 相を形成させて、次いで、その複合酸化物を還元して、表面に被覆した $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 相を還元して $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ に置換させることを特徴とする。

【0018】本発明の製法において、上記黒色複合酸化物を得るためにには、酸化チタン表面にまず均一な $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 相を形成することが重要であり、このためには酸化チタンの原料として反応性の良好なものを用いること、並びに、その表面に水溶性鉄化合物を加水分解して得られる水酸化鉄あるいは酸化鉄を均一に被覆することが必要である。

【0019】本発明において用いることができる酸化チタンとしては比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上のものが好ましく、特に含水の水酸化チタンは比表面積が200m<sup>2</sup>/gと高く、反応性に富むという点から特に好ましい。なお、硫酸法により得られる含水・酸化チタンを原料に用いる場合には、含水・酸化チタンに含有する硫酸分が影響し、焼成時ヘマタイトが生成するので、予め、洗浄により硫酸分を除去することが必要である。

【0020】 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ を被膜させるために使用する水溶性鉄塩としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄等を使用することができ、又、加水分解の方法としては中和して析出する方法と酸化して析出する方法があり、いずれでも構わないが、中和して析出させる方法の方が均一な皮膜が得られ、反応性も良好であるので好ましい。水酸化鉄あるいは酸化鉄の被覆量は酸化チタンに対し30~120重量部が好ましい。30重量部以下の場合は目的とす

る黒色酸化物が得られず、又、120重量部以上の場合には還元が進みにくくなり、黒色度の高いものを得るためにには、時間がかかるので好ましくない。

【0021】そして、基体の酸化チタン表面に、水酸化鉄あるいは酸化鉄を被覆した後、焼成して  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相を形成させるが、そのときの焼成温度は 700~1100°C、好ましくは 800~1000°C が適切である。700°C より低い場合は  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相の反応が完結せず、ヘマタイトが残存することになり、還元して得られる黒色複合酸化物の磁化値が高くなり、また、安定性が悪くなるので好ましくない。1100°C 以上の温度で焼成した場合は本発明の黒色複合酸化物を得ることはできるが、一次粒径が 0.4 μm より大きくなり、分散性が悪くなるので、トナー用着色剤としては不適になり好ましくない。

【0022】つぎに、上記焼成で得られた  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相を還元する。 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相が均一に被覆された酸化チタンを還元する場合、水素ガス、炭酸ガス、一酸化炭素ガス、アンモニアガス、アミンガス等の還元性ガスやカーボンを含む固体還元剤を使用することができるが、カーボンを含む固体還元剤を使用する場合にはカーボンブラックが残存しないようにすることが好ましい。本発明においては、水素ガスと炭酸ガスを併用して還元する事が、還元時に生成する  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  が安定して得られるので特に好ましい。還元は、250~700°C で行うことができるが、使用する還元剤により最適温度で行うことが必要である。水素ガスと炭酸ガスを併用して還元する場合には、400~550°C が最適である。400°C より低い場合は還元が進まず  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  の生成が不十分になり、黒色度が低下するので好ましくない。また、550°C より高くすると、還元時に粒子の焼結が起り分散性が悪くなるので好ましくない。

【0023】本発明の製法において、必要により、アルミニウム、ケイ素、リン及びジルコニウム塩等の周知の焼結防止剤を使用すると、さらに分散性の優れた黒色複合酸化物を得ることができる。その添加量は得られる黒色酸化物に対し、0.5~10重量% が適当である。焼結防止剤の量が 0.5 重量% 以下の場合は焼結防止効果が弱く、又、10 重量% 以上の場合は還元が進みにくくなり好ましくない。

【0024】また、本発明の製法においても、上記  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相上の表面をケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫等の含水・無機酸化物あるいは無水・無機酸化物の一種又は二種以上を被覆処理したり、疎水化剤であるシリコンオイル、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の一種又は二種以上を被覆処理することが好ましく、これら各種の表面改質処理を任意に組み合わせができる。

【0025】上記ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫等の含水又は無水の無機酸化物を被

覆処理する場合は、公知の方法で行えば良い。即ち、得られた黒色複合酸化物を水でスラリー化し、水スラリーをペブルミル、サンドグラインダーミル、アトライター等を使用して湿式粉碎を行った後、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム等の水溶性塩を一種以上添加し、アルカリ又は酸を用いて中和して、含水又は無の水酸化物を析出して処理を行えばよい。又、疎水化剤を用いて疎水化処理する場合も公知の湿式法あるいは乾式法で処理すればよい。疎水化剤としては、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン、H変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等のシリコンオイルやシランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を用いることができ、これらを併用しても構わない。

【0026】本発明の低磁性黒色顔料粉末は、塗料、樹脂組成物及び化粧料における黒色顔料としても有効なものである。塗料用としては、一般塗料着色剤として使用できるだけでなく、耐熱性塗料用の着色剤としても使用できる。

【0027】また、樹脂組成物としては塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の汎用樹脂の着色剤だけでなく、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂の着色剤としても使用できる。

【0028】また、化粧料用途においては、ファンデーション、アイシャドー、眉すみ等の黒色顔料として使用できる。

【0029】  
【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0030】なお、以下の実施例及び比較例における粒径は電子顕微鏡写真から求めた平均径であり、磁化値は粉末を東英工業製 VSM により 5 kOe の磁場において測定した。また、黒色度 (L 値) は粉末をプレスして、スガ試験機株式会社製カラーテスター SC-2-CH により測定した。光沢度については、得られた粉末を粉碎して、フーバーマーラーによりスチレン化アルキッド樹脂 5 g と粉碎品 0.5 g を混練して塗料化し、アート紙に 6 ミルのドクターブレードにより塗布し、110°C で 10 分焼き付けを行った後、村上色彩研究所製グロスマーターにより 20° - 20° の光沢度を測定した。

【0031】  
【実施例 1】硫酸法により得られた比表面積 260 m²/g の含水酸化チタンスラリーを酸化チタンとして 150 g / リットルに調整し、400 g / リットルの苛性ソーダを用いて pH を 9 に中和する。2 時間攪拌後、200 g / リットルの塩酸により pH を 6 に調整してろ過洗浄を行った。洗浄を行った含水酸化チタンをリバブルしあ化チタンとして 100 g / リットルに調整後、そのスラリーに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 100 g / リットルの塩化第二鉄

溶液を用い酸化チタン1重量部に対し1重量部添加した後、200g/リットルの苛性ソーダ溶液を滴下して、該スラリーのpHを7に調整して含水・酸化チタン表面に水酸化鉄を被覆した。

【0032】1時間攪拌した後、ろ過、洗浄を行い、110℃で乾燥した。乾燥物を磁製ルツボに入れ、電気炉にて900℃で1時間焼成を行い $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 相を有する酸化チタンを合成した。冷却後、得られた $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 相を有する酸化チタンを水素ガスと炭酸ガスの混合ガスにより500℃で5時間還元を行って、黒色粉末を得た。

【0033】図1は、得られた生成物のX線回折図である。図中のピークAはルチル型酸化チタン、ピークBは $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 、ピークCは $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ を示している。X線回折にはルチル型 $\text{TiO}_2$ をメインピークとし、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ のピークが含まれていた。即ち、X線回折図から、上記生成物は $\text{TiO}_2$ (ルチル型酸化チタン)と $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 相を主成分とする複合酸化物で構成された混合相結晶であることが判った。なお、図2は、得られた黒色複合酸化物の電子顕微鏡写真( $\times 30,000$ )である。

#### 【0034】

【実施例2～5、比較例1～3】実施例1における含水・酸化チタン表面に被覆する水酸化鉄の量、焼成温度及び還元温度を表1に示すように変えて複合酸化物を合成した。得られた生成物の特性を表1に示す。

#### 【0035】

【表1】

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加量 wt%	焼成温度 ℃	還元温度 ℃	還元時間 hr	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	粒径 $\mu\text{m}$	還元率 • m $\mu$ /g	L*値	光沢度 %	色
実施例 1	100	900	500	5	6.7	0.22	6.5	9.1	46.9	黒色
実施例 2	100	1,050	500	8	4.2	0.38	2.5	8.7	55.2	黒色
実施例 3	100	750	500	5	8.6	0.18	6.8	9.7	43.3	黒色
実施例 4	100	800	400	5	7.1	0.20	7.1	10.2	45.6	黒色
実施例 5	55	900	500	5	6.6	0.20	4.9	12.2	49.1	黒色
比較例 1	65	900	350	5	7.4	0.17	0.9	27.5	59.2	褐色
比較例 2	20	900	500	5	7.1	0.21	1.4	30.2	56.2	灰色
比較例 3	200	900	500	5	6.3	0.25	1.3	15.7	57.3	黒褐色
参考値	—	—	—	—	7.5	0.20	82.2	9.4	28.3	黒色

#### 40 【0036】

【参考例】トナー用のマグнетイトを参考例として表1に含めた。すなわち、マグネットイトを用いない顔料でありながらマグネットイトに匹敵する顔料特性が得られた点を評価するため、トナー用として多用されているマグネットイトについて、同様にして黒色度及び塗膜の光沢度を測定した。

【0037】表1の結果から明らかなように、本発明の黒色複合酸化物は参考例として示したトナー用マグネットイトと比較しても、比表面積、粒径及び黒色度はほぼ同等であった。また、塗膜の光沢度はトナー用マグネタイ

トより著しく良好であることから、磁気凝集がほとんどなく、分散性が良好であると考えられる。

## 【0038】

【実施例6】実施例1で得られた黒色粉末を純水にリバールブレンドミルにて湿式粉碎を行った後、70℃に加熱し、良く攪拌しながら、黒色酸化物に対しAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として2.5重量%の硫酸アルミニウム溶液を添加した。続いて、水酸化ナトリウム溶液を添加して、pHを7.5に調整し水酸化アルミニウムの被覆を行った。1時間熟成後、ろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行って、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被10

ンカップリング剤の処理を行い、ろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行ってシランカップリング剤被覆黒色酸化物を得た。

【0041】得られた黒色酸化物を用いた塗膜の20°-20°の光沢度を測定したところ、53.7%であり、さらに分散性が改良されていた。

## 【0042】

【発明の効果】本発明の黒色複合酸化物は安全、無害の黒色顔料で、低磁性であるので、磁気凝集がほとんどなく、分散が良好であるので、静電現像用トナー、塗料、樹脂、化粧料等の着色剤として適している。

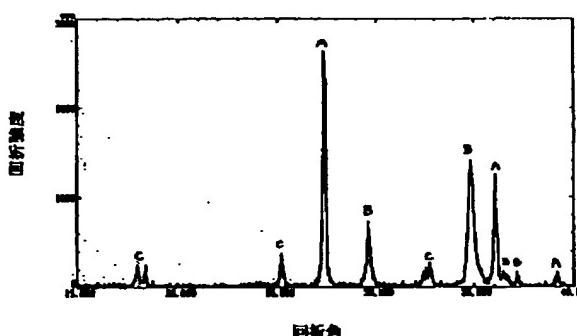
## 【0043】

## 【図面の簡単な説明】

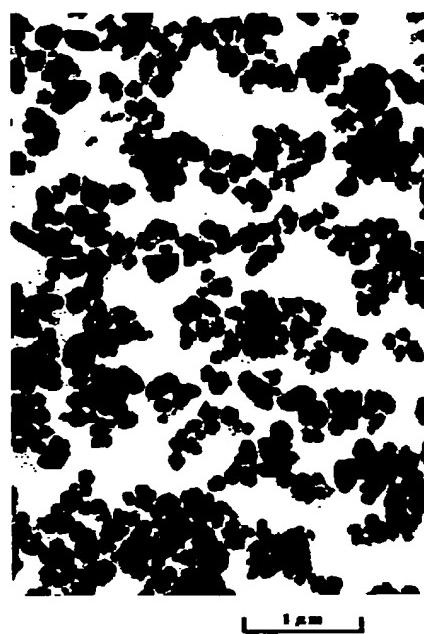
【図1】本発明により得られた黒色複合酸化物のX線回折図である。

【図2】本発明により得られた黒色複合酸化物の電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7  
C08K 9/02  
C08L 101/00  
C09C 3/06  
C09D 7/12  
201/00

識別記号

F I  
C08K 9/02  
C08L 101/00  
C09C 3/06  
C09D 7/12  
201/00

テーマコード(参考)  
4J037  
4J038

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129063

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

---

(51)Int.Cl.

C09C 1/36  
A61K 7/00  
A61K 7/02  
C01G 23/04  
C01G 49/00  
C08K 9/02  
C08L101/00  
C09C 3/06  
C09D 7/12  
C09D201/00  
G03G 9/083  
G03G 9/09

---

(21)Application number : 2000-332589

(71)Applicant : TITAN KOGYO KK

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : UENISHI TOSHIAKI

YAMAZAKI TAKANORI

TSUJINO SEIJI

---

**(54) LOW-MAGNETIC BLACK PIGMENT POWDER, ITS PRODUCTION METHOD AND ITS USE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production method for a low magnetic black pigment powder, displaying such as blackness as a magnetite and having no sintering and agglomeration of particles.

**SOLUTION:** The low magnetic black pigment powder is a mixed-phase crystalline, having a rutile-type TiO<sub>2</sub> phase as a base, wherein the base is characterized by a particle structure covered with Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phase, and having a peak of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> with the rutile-type TiO<sub>2</sub> as a main peak in X-ray diffraction. A toner composition, a paint composition, a resin composition, a cosmetic and the like are produced by using the low magnetic black pigment powder.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] Dispersibility of this invention is good as coloring agents, such as resin including a coating, and a charge of makeup, in an environmental list as a coloring agent of the toner which is a developer for electrophotography in more detail about insurance and the black pigment powder of low magnetism which is harmless and does not have magnetic condensation to the body, and high black pigment powder whenever black is offered.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The one component system development method developed using the toner itself which distributed the coloring agent in binder resin to the development method in electrophotography, and a toner and a carrier are mixed, and it can divide roughly into the binary system development method which conveys a toner with a carrier and is developed.

[0003] It faces copying in any case, the electrostatic latent image formed in the photo conductor is developed with these toners, the toner powder which carried out image formation on the photo conductor is imprinted to imprint material, such as paper and a sheet, it is established using heat, a pressure, etc., and a permanent image is obtained. In these toners, carbon black and magnetite which are a black coloring agent as image formation material are used so much. Among these, carbon black is used in a binary system development method or a nonmagnetic 1 component development method, and magnetite is used for the magnetic 1 component development method which conveys a toner with the MAG.

[0004] The amount of these coloring agents used tends to increase further with the increment in need of the toner as an image formation ingredient accompanying the advance of the latest computer.

[0005] In recent years, it comes to talk about the problem of environmental pollution or a health hazard greatly, and the demand about the safety of a use raw material is increasing also in the toner.

[0006] The aromatic hydrocarbon of ultralow volume contains in the carbon black currently used so much as a black coloring agent of a toner, and the trend to regard safety as questionable about the toner using carbon black is growing into this from the matter which is having carcinogenic [ like 3,4-Benzo-pyren ] pointed out containing.

[0007] On the other hand, although magnetite is a black pigment which uses insurance and a harmless iron oxide as a principal component, since it has high magnetism, particles re-condense and there is a problem that a uniform dispersing element is difficult to get. Moreover, since magnetite has conductive ability, it cannot be used as a coloring agent of the toner of the above-mentioned 2 component development method which needs insulation or high resistance, or a nonmagnetic 1 component development method.

[0008] The black pigment particle powder which becomes JP,3-2276,A from the polycrystal particle which has a mixed presentation with the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeTiO<sub>3</sub> solid solution as a nonmagnetic black pigment which replaces carbon black, and the black particle powder which has the hematite structure containing Mn in JP,8-143316,A and JP,2000-10344,A are indicated.

[0009] A black pigment given in JP,3-2276,A covers titanium oxide to magnetite, or magnetite and titanium oxide are mixed. It is a thing about the black pigment particle powder which consists of a polycrystal particle which has a mixed presentation with the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeTiO<sub>3</sub> solid solution calcinated and obtained by the non-oxidizing atmosphere. Although it does not become a problem about safety since insurance, and harmless ferrous oxide and titanium oxide are used as a principal component Since it is what is calcinating the magnetite which used strong coherent magnetite as the main raw material, and covered titanium oxide by high temperature 700 degrees C or more, It was what has a problem in that hematite generates, a color tone becomes redness, whenever [ black ] runs short, and only the particle which sintering or coalescence-izing between particles produced further is obtained, but mono dispersion is carried out to homogeneity. Moreover, since Mn which is an environmental pollutant is contained so much in a black pigment given in JP,8-143316,A and JP,2000-10344,A, it is hard to call it insurance and a harmless pigment.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, to the body, insurance and the black pigment with good dispersibility are unprecedented in the environmental list replaced with the carbon black currently used so much as a coloring agent of the toner of a 2 component development method or a nonmagnetic 1 component development method, and it is going to just look forward to the development harmless. Moreover, it can be used also as a coloring agent of business, such as resin, charges of makeup, etc. not only including a toner but a coating.

[0011]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] From such a situation, this invention persons are the multiple oxides which used the iron oxide as the principal component to the body in insurance and a harmless titanium oxide list at the environmental list, and repeated examination wholeheartedly that a black pigment with good dispersibility without sintering or coalescence-izing between particles should be developed. As a representative of the oxide which presents the black which used titanium oxide and an iron oxide as the principal component, there are FeTiO<sub>3</sub> (ilmenite) and Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (Iron Titanium Spinel).

[0012] When this invention persons use titanium oxide as a base, and make Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (shoe DOBURUKKAITO) form in the front face as a result of inquiring paying attention to Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and it was returned, they found out that the titanium oxide covered with Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> was obtained, and completed this invention. As a result of measuring this product by the X diffraction, TiO<sub>2</sub> (rutile type titanium dioxide) was made into MEIMPI-KU, and having the peak of the multiple oxide of the various titanium containing Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and iron was confirmed.

[0013] That is, the low magnetism black pigment powder of this invention uses rutile mold TiO<sub>2</sub> phase as a base, and is characterized by the particulate structure by which this base was covered with Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phase. Moreover, this pigment powder can be specified as a mixed phase crystal including the peak of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> by making the rutile mold TiO<sub>2</sub> into MEIMPI-KU in an X-ray diffraction method.

[0014] Although "the mixed phase crystal" said to this application means the polycrystal with which two or more single crystals generally exist, in the black pigment powder in connection with this invention, the condition that the multiple oxide phase which used as the principal component Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phase uniform to extent which can be specified by the X diffraction was formed in the surface section which used titanium oxide as the base is said. At this point, it is distinguished from the conventional particle which generated a mixed presentation and hematite with the solid solution at least.

[0015] And whenever [ equivalent to magnetite / black ] was shown, it was a particle without sintering or coalescence-izing of a particle, particle size was 0.1-0.4 micrometers, and a magnetization value hardly had magnetism with 0.5 - 10.0 emu/g, but this black pigment powder was low magnetism powder, and was very good as a substitute of carbon black.

[0016] Furthermore, although the black pigment powder of this invention is usable as a coloring agent for toners even when it remains as it is An electrification nature [ in / according to the need / to a heat-resistant list / improvement in concordance with resin, or a toner ], and environmental stability amelioration sake, On the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> above-mentioned phase, silicon, aluminum, titanium, A kind or two

sorts or more of inorganic oxides, water or anhydrous, chosen from the group which consists of a zirconium and tin may be covered, and performing hydrophobing processing by the silicone oil and/or the coupling agent may combine surface treatment processing of these various kinds with arbitration preferably.

[0017] The black multiple oxide which constitutes the black pigment powder of this invention can be obtained as follows. Namely, the manufacture approach of this invention uses hydrous or anhydrous titanium oxide as a base. After adding iron salt and covering with the 30 - 120 weight section as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinate in a 700-1100-degree C oxidizing quality ambient atmosphere, and Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> uniform phase is made to form in a titanium oxide front face further. Subsequently it is characterized by returning the multiple oxide, returning Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase covered on the front face, and making it permute by Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

[0018] In the process of this invention, in order to obtain the above-mentioned black multiple oxide, it is important for a titanium oxide front face to form Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> uniform phase first, and it is required to cover to homogeneity the iron hydroxide or iron oxide obtained by for that to use a reactant good thing as a raw material of titanium oxide and the list by hydrolyzing a water-soluble iron compound on that front face.

[0019] As titanium oxide which can be used in this invention, the thing more than 20m<sup>2</sup>/g has a desirable specific surface area, especially hydrous hydroxylation titanium has a specific surface area as high as 200m<sup>2</sup>/g, and it is desirable especially from the point of being rich in reactivity. In addition, since the amount of [ which is contained in water and titanium oxide ] sulfuric acid influences and hematite generates at the time of baking in using for a raw material the water and titanium oxide obtained by the sulfuric-acid method, it is required to remove a part for a sulfuric acid by washing beforehand.

[0020] As water-soluble iron salt used in order to carry out the coat of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Ferrous chloride, a ferric chloride, a ferrous sulfate, ferric sulfate, the first iron of a nitric acid, the second iron of a nitric acid, etc. can be used. Moreover, although may neutralize as the approach of hydrolysis, it may oxidize with the approach of depositing, there may be the approach of depositing and any are sufficient, a coat with the more uniform approach of neutralizing and depositing is obtained, and since reactivity is also good, it is desirable. The amount of covering of an iron hydroxide or ferrous oxide has the desirable 30 - 120 weight section to titanium oxide. In below 30 weight sections, when it is more than the 120 weight sections, in order not to obtain the target black oxide, and for reduction to stop being able to progress easily and to obtain a high thing whenever black, since time amount is taken, it is not desirable.

[0021] And although it calcinates on it and Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase is made to form in it after covering an iron hydroxide or an iron oxide on the titanium oxide front face of a base, 700-1100-degree C 800-1000 degrees C are preferably suitable for the burning temperature at that time. Since the reaction of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase will not be completed, but hematite will remain, and the magnetization value of the black multiple oxide obtained by returning becomes high and stability worsens when lower than 700 degrees C, it is not desirable. When it calcinates at the temperature of 1100 degrees C or more, the black multiple oxide of this invention can be obtained, but since primary particle size becomes larger than 0.4 micrometers and dispersibility worsens, it becomes unsuitable as a coloring agent for toners and is not desirable.

[0022] Next, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase obtained by the above-mentioned baking is returned. When returning the titanium oxide with which Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase was covered by homogeneity, the solid-state reducing agent containing reducibility gas and carbon, such as hydrogen gas, carbon dioxide gas, carbon monoxide gas, ammonia gas, and amine gas, can be used, but when using the solid-state reducing agent containing carbon, it is desirable to make it carbon black not remain. In this invention, especially since Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> which using together hydrogen gas and carbon dioxide gas, and returning generates at the time of reduction is stabilized and is obtained, it is desirable. Although reduction can be performed at 250-700 degrees C, it is required to carry out with optimum temperature with the reducing agent to be used. When using together hydrogen gas and carbon dioxide gas and returning, 400-550 degrees C is the optimal. Since reduction does not progress, but generation of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> becomes inadequate and whenever [ black ] falls when lower than 400 degrees C, it is not desirable. Moreover, if it is made higher than 550 degrees C, since sintering of a particle will take place and dispersibility will worsen at

the time of reduction, it is not desirable.

[0023] In the process of this invention, as occasion demands, if well-known sintering inhibitors, such as aluminum, silicon, Lynn, and a zirconium salt, are used, the black multiple oxide which was further excellent in dispersibility can be obtained. 0.5 - 10 % of the weight is suitable for the addition to the black oxide obtained. When the amount of a sintering inhibitor is 0.5 or less % of the weight, the sintering prevention effectiveness is weak, and reduction is hard coming to progress and is not desirable when it is 10 % of the weight or more.

[0024] Moreover, also in the process of this invention, covering processing of a kind of water and inorganic oxides, such as silicon, aluminum, titanium, a zirconium, and tin, or an anhydrous and an inorganic oxide or the two sorts or more can be carried out for Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> above-mentioned Aigami's front face, or it is desirable to carry out covering processing of kinds, such as a silicone oil which is a hydrophobing agent, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent, or the two sorts or more, and it can combine surface treatment processing of these various kinds with arbitration.

[0025] What is necessary is just to carry out by the well-known approach, when carrying out covering processing of the inorganic oxide hydrous [ , such as the above-mentioned silicon, aluminum, titanium, a zirconium, and tin, ] or anhydrous. Namely, what is necessary is just to process by adding water-soluble salts, such as silicon, aluminum, titanium, and a zirconium, more than a kind, neutralizing using alkali or an acid, and depositing the hydroxide of water or nothing, after slurring the obtained black multiple oxide with water and performing wet grinding for a water slurry using a pebble mill, a Sand grinder mill, attritor, etc. Moreover, what is necessary is just to process with a well-known wet method or dry process, also when carrying out hydrophobing processing using a hydrophobing agent. As a hydrophobing agent, coupling agents, such as silicone oils, such as a methylphenyl polysiloxane, dimethylsiloxane, H denaturation polysiloxane, and a fluorine denaturation polysiloxane, and a silane coupling agent, a titanium coupling agent, can be used, and these may be used together.

[0026] The low magnetism black pigment powder of this invention is effective also as a black pigment in a coating, a resin constituent, and the charge of makeup. It not only can use it as a common coating coloring agent, but as an object for coatings, it can use it as a coloring agent for heat-resistant coatings.

[0027] Moreover, as a resin constituent, it can be used also as a coloring agent of thermosetting resin, such as not only the coloring agent of general-purpose resin, such as vinyl chloride resin, polyethylene resin, and polypropylene resin, but an unsaturated polyester resin, an epoxy resin, polyurethane resin, etc.

[0028] Moreover, in the charge application of makeup, it can be used as a black pigment, such as finishing [ foundation, eye shadow, and eyebrows ].

[0029]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown below and this invention is explained to it, this does not limit this invention at all.

[0030] In addition, the particle size in the following examples and examples of a comparison is a pitch diameter for which it asked from the electron microscope photograph, and the magnetization value measured powder in the magnetic field of 5kOe(s) by Toei Industry VSM. whenever [ moreover, / black ] -- (L value) powder -- pressing -- the Suga Test Instruments Co., Ltd. make -- it measured by color circuit tester SC-2-CH. About glossiness, after having ground the obtained powder, having kneaded 5g of styrene-ized alkyd resins, and 0.5g of grinding articles by FUBA MARA, having coating-ized, applying to art paper with the 6-mil doctor blade and performing baking at 110 degrees C for 10 minutes, 20-degree glossiness of -20 " was measured with the Murakami color lab gloss meter.

[0031]

[Example 1] It adjusts [ 1. ] in 150g /by using as titanium oxide the water titanium oxide slurry of specific-surface-area of 260m<sup>2</sup>/g obtained by the sulfuric-acid method, and pH is neutralized to 9 using 400g [ /l. ] caustic alkali of sodium. After 2-hour churning, the 200g [ /l. ] hydrochloric acid adjusted pH to 6, and filtration washing was performed. After having repulped the water titanium oxide which washed, using the 100g [ /l. ] ferric-chloride solution for the slurry after adjusting [ g // 100 / l. ] as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as titanium oxide and carrying out 1 weight section addition to the titanium oxide 1 weight section,

the 200g [l. ] caustic-alkali-of-sodium solution was dropped, pH of this slurry was adjusted to 7, and the iron hydroxide was covered on water and a titanium oxide front face.

[0032] After agitating for 1 hour, filtration and washing were performed and it dried at 110 degrees C. The dry matter was put into the porcelain crucible and the titanium oxide which performs baking at 900 degrees C with an electric furnace for 1 hour, and has Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase was compounded. Hydrogen gas and the mixed gas of carbon dioxide gas performed reduction for the titanium oxide which has Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> obtained phase after cooling at 500 degrees C for 5 hours, and black powder was obtained.

[0033] Drawing 1 is the X diffraction Fig. of the obtained product.

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Low magnetism black pigment powder which uses rutile mold TiO<sub>2</sub> phase as a base, and is characterized by the particulate structure by which this base was covered with Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phase.

[Claim 2] Low magnetism black pigment powder according to claim 1 characterized by being a mixed phase crystal including the peak of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> by making the rutile mold TiO<sub>2</sub> into MEIMPI-KU in an X diffraction.

[Claim 3] Low magnetism black pigment powder according to claim 1 or 2 characterized by for particle size being 0.1-0.4 micrometers, and a magnetization value being 0.5 - 10.0 emu/g.

[Claim 4] Low magnetism black pigment powder according to claim 1 to 3 characterized by covering a kind or two sorts or more of inorganic oxides, water or anhydrous, chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, a zirconium, and tin on the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> above-mentioned phase.

[Claim 5] Low magnetism black pigment powder according to claim 1 to 4 characterized by performing hydrophobing processing by the silicone oil and/or the coupling agent on the Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> above-mentioned phase.

[Claim 6] The manufacture approach of the low magnetism black pigment powder characterized by returning further and forming Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phase after covering with the 30 - 120 weight section to titanium oxide at the hydrous or anhydrous titanium oxide which is a base by setting iron salt to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinating in a 700-1100-degree C oxidizing atmosphere and forming Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase on the surface of a base.

[Claim 7] The manufacture approach of the low magnetism black pigment powder according to claim 6 characterized by using for a base the hydrous titanium oxide which has the specific surface area more than 200m<sup>2</sup>/g.

[Claim 8] The manufacture approach of the low magnetism black pigment powder according to claim 6 or 7 characterized by returning at the temperature of 400-550 degrees C, using hydrogen gas and the mixed gas of carbon dioxide gas as a reducing agent.

[Claim 9] The toner constituent characterized by using low magnetism black pigment powder according to claim 1 to 5.

[Claim 10] The coating characterized by using low magnetism black pigment powder according to claim 1 to 5.

[Claim 11] The resin constituent characterized by using low magnetism black pigment powder according to claim 1 to 5.

[Claim 12] The charge of makeup characterized by using low magnetism black pigment powder according to claim 1 to 5.

---

[Translation done.]